

iCAP PRO系列 ICPOES测定高纯铜样品中杂质元素

贺静芳 王艳萍

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：iCAP PRO, ICPOES, 高纯铜, 铜合金

摘要

本文采用 iCAP PRO 系列 ICP-OES，参考 GB/T5121.27-2008 标准，通过对样品前处理方法、等离子体参数、分析谱线选择、铜基体效应对杂质元素所产生的信号抑制作用的影响等内容进行了研究和优化，详细地介绍了铜基材料样品中多种杂质元素的方法研究报告。

1. 引言

铜是与人类关系非常密切的有色金属，不仅在自然界资源丰富且具有较优良的导电性、导热性、延展性、耐腐蚀性、耐磨性等优良性质，被广泛地应用于电力、电子、能源及石化、机械及冶金、交通、轻工、新兴产业等领域。因此，基于应用领域的区别限制，能够准确控制和精准测量各种铜制品中添加的合金元素和杂质元素含量，对于产品质量控制和使用安全具有重要的指导意义。在以铜为基体的原子发射光谱分析中，尽管铜并非典型的富线光谱元素，但在 180-800nm 依然包含约 300 多条发射谱线，值得一提的是在 180-350nm 为铜谱线集中区域，而绝大部分杂质控制元素灵敏谱线又处于该光谱区，这对于杂质元素分析而言，必将会受到基体效应所带来的光谱背景干扰，本文详细地介绍了纯铜类样品中多种元素分析的方法研究报告。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂标准品

2.1.1 Thermo Fisher iCAP PRO ICPOES

2.1.2 电热板

2.1.3 盐酸（优级纯）

2.1.4 硝酸（优级纯）

2.1.5 多元素标准溶液（1000ug/mL, Spex）

2.1.6 超纯水（电阻率 18.2 兆欧）

2.1.7 移液器（200 微升, 1000 微升 Thermo）

2.1.8 万分之一电子天平

2.2 溶液配制和样品前处理

2.2.1 储备液配制（50mg/L）：准确吸取 2.5ml 1000mg/L 多元素混合标准溶液至 50ml 容量瓶中，用 2% 的硝酸定容至刻度，此标样浓度为 50mg/L。

2.2.2 标准溶液配制（基体匹配法）：

准确称取 4 份 99.999% 铜基体（单个杂质元素含量 <0.00005%）各 0.5000 克，按照样品前处理方式消解完全，冷却至室温后在定容前分别加入 0,0.1,0.5,1.0ml 50mg/L 的混合标准溶液，定容至 50ml，则标准曲线浓度梯度为 0,0.10,0.50, 1.0mg/L。

2.2.3 样品前处理

准确称取约 0.5000 克样品于石英烧杯中，加入 10ml 1+1 的逆王水（1 体积盐酸，3 体积硝酸，4 体积超纯水），在电热板上加热直至样品全部溶解至澄清状态，待样品冷却后转移至 50ml 容量瓶中，同时制备样品空白。

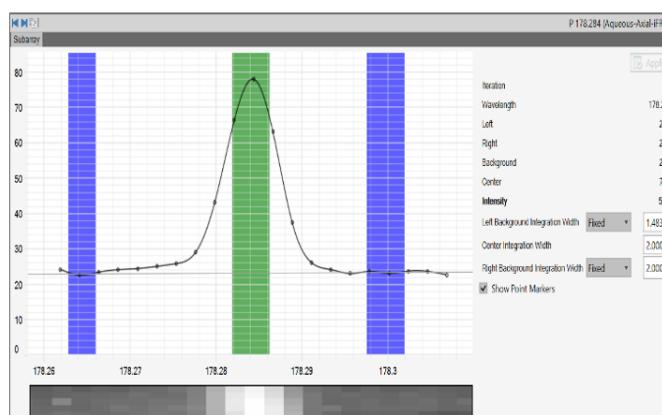
2.3 仪器参数和方法优化

2.3.1 仪器参数:

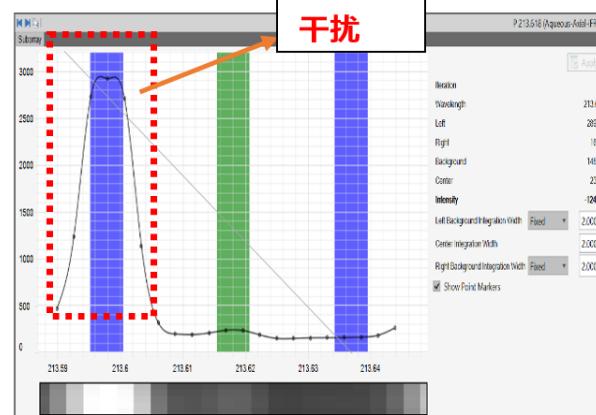
仪器型号	iCAP PROX	等离子体参数	
观测方式	轴向观测	泵速	45 rpm
雾化器	同心雾化器	RF 功率	1150 W
附件	可拆卸石英矩管	雾化气	0.5 L/min
中心管	2.0 mm 石英中心管	辅助气	1.0 L/min
雾室	旋流雾化室	冷却气	12.5 L/min

2.3.2 波长选择:

根据参数表格设置仪器的工作条件，依次将标准溶液和样品溶液、已经加标后的样品溶液引入等离子体采集所有待测元素的谱线数据信息，数据采集完成后通过子阵列谱图叠加功能显示每一条谱线的信息，借此判断每一条谱线的受干扰情况和同时优化调整更为合理的数据采集点阵列位置。实验表明，杂质元素中的 P 的谱线 213.618nm 易受到样品主基体铜的谱线（213.598nm）的光谱干扰（图二），无法获得准确的结果。但由于 iCAP PRO 光谱仪在 167nm~852nm 内为连续的波长覆盖，结合 2048×2048 像素点的 CID 检测器，这使得谱线库中具有多于 50000 条以上的可选谱线数量，因此，对于这类的干扰在 iCAP PRO 光谱仪中可以灵活的选取其它分析谱线而避开干扰。一般来讲，远紫外区的谱线相对干扰较少，但由于远紫外区波长灵敏度低而且易受到空气的吸收，传统的 ICPOES 远紫外区谱线灵敏度无法满足测试要求。但鉴于 iCAPPORO 在远紫外区的超高灵敏度，此次实验可选取 P178.284nm 避开铜基体光谱干扰并可获得优异的检出限（图一）。



图一 铜基体 P 178.284nm 谱图



图二：铜基体 P 213.618nm 谱图

2.3.3 各元素标准曲线线性相关系数 R²:

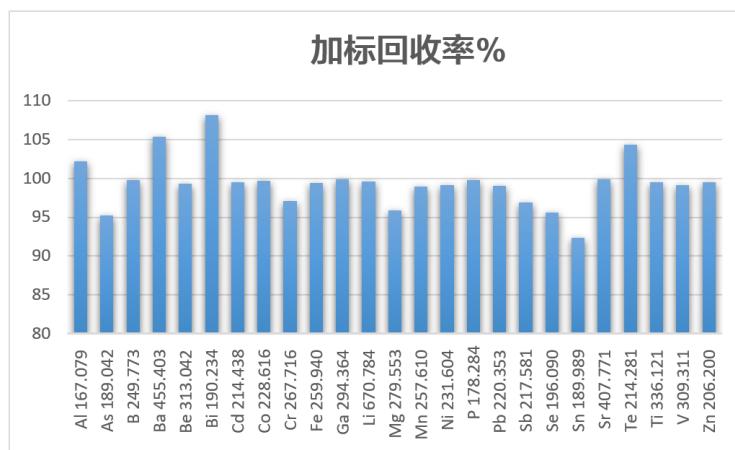
元素/波长	线性R ²	元素/波长	线性R ²
Al 167.079	0.99996	Mg 279.553	0.99990
As 189.042	0.99998	Mn 257.610	0.99999
B 249.773	0.99999	Ni 231.604	1.00000
Ba 455.403	0.99999	Pb 220.353	1.00000
P 178.284	0.99999	Sb 217.581	1.00000
Be 313.042	0.99999	Se 196.090	0.99997
Bi 190.234	1.00000	Sn 189.989	0.99991
Cd 214.438	1.00000	Sr 407.771	0.99997
Co 228.616	0.99999	Te 214.281	0.99998
Cr 267.716	1.00000	Ti 336.121	1.00000
Fe 259.940	0.99993	V 309.311	1.00000
Ga 294.364	0.99999	Zn 206.200	0.99979
Li 670.784	0.99998		

2.3.4 样品测试结果和检出限：(ND 代表未检出，方法检出限按照当称样量为 0.5 克，定容体积为 50ml，方法检出限使用 11 次高纯铜空白基体的 3 倍标准偏差获得)

元素/波长	方法检出限 mg/kg	样品1		样品2	
		测试结果 mg/kg		测试结果 mg/kg	
Al 167.079	0.0253	3.55		1.88	
As 189.042	0.3273	ND		ND	
B 249.773	0.0319	ND		ND	
Ba 455.403	0.0036	ND		ND	
Be 313.042	0.0027	ND		ND	
Bi 190.234	0.8969	12.58		ND	
Cd 214.438	0.0261	ND		ND	
Co 228.616	0.0590	ND		ND	
Cr 267.716	0.0610	ND		ND	
Fe 259.940	0.0450	3.88		1.12	
Ga 294.364	0.2084	ND		ND	
Li 670.784	0.0017	ND		ND	
Mg 279.553	0.0125	1.52		0.78	
Mn 257.610	0.0078	ND		ND	
Ni 231.604	0.1105	ND		ND	
P 178.284	0.5122	3.55		ND	
Pb 220.353	0.3264	ND		1.16	
Sb 217.581	0.9293	12.38		ND	
Se 196.090	0.3208	ND		ND	
Sn 189.989	0.1708	ND		ND	
Sr 407.771	0.0019	ND		ND	
Te 214.281	0.9501	ND		ND	
Ti 336.121	0.0292	ND		ND	
V 309.311	0.0301	ND		ND	
Zn 206.200	0.0351	25.16		1.12	

备注：(ND 代表未检出)

2.3.5 样品加标回收率 (样品 2 加标 0.1mg/L, 测试加标回收率，所有元素加标回收率均在 90%-110% 之间)



2.3.6 2 小时长时间稳定性 (样品 2 加标 1mg/L, 每 20 分钟测定一次, 2 小时内共测试 7 次, 计算相对标准偏差)

元素/波长	1.0-1	1.0-2	1.0-3	1.0-4	1.0-5	1.0-6	1.0-7	平均值	RSD%
Al 167.079	1.0107	1.0076	1.0087	1.0067	1.0001	1.0017	1.0076	1.0062	0.381
As 189.042	0.9964	0.9946	0.9903	0.9851	0.9856	0.9818	0.9903	0.9892	0.535
B 249.773	0.9958	1.0029	0.9988	0.9985	0.9983	0.9976	0.9988	0.9987	0.214
Ba 455.403	0.9997	1.0045	1.0034	1.0027	1.0018	1.0033	1.0034	1.0027	0.154
Be 313.042	0.9982	1.0025	0.9955	0.9912	0.9909	0.9927	1.0001	0.9959	0.456
Bi 190.234	1.0039	1.0012	1.0065	1.0072	1.0042	1.0015	1.0015	1.0037	0.245
Cd 214.438	0.9963	1.0057	0.9993	0.9981	0.9959	0.9953	0.9981	0.9984	0.353
Co 228.616	0.9945	1.0004	1.0000	0.9970	0.9974	0.9969	1.0004	0.9981	0.225
Cr 267.716	0.9957	1.0044	0.9954	0.9924	0.9895	0.9905	0.9955	0.9948	0.496
Fe 259.940	0.9981	1.0058	0.9999	0.9970	0.9949	0.9937	0.9970	0.9981	0.398
Ga 294.364	0.9907	1.0000	0.9989	0.9945	0.9950	0.9986	0.9989	0.9967	0.338
Li 670.784	0.9951	1.0045	0.9976	0.9971	0.9968	0.9957	0.9880	0.9964	0.486
Mg 279.553	0.9917	1.0008	0.9949	0.9915	0.9880	0.9892	0.9880	0.9920	0.462
Mn 257.610	0.9963	1.0045	0.9953	0.9918	0.9884	0.9891	0.9918	0.9939	0.554
Ni 231.604	0.9977	1.0047	0.9976	0.9936	0.9909	0.9915	0.9976	0.9962	0.477
P 178.284	0.9988	1.0052	0.9967	1.0043	0.9965	0.9978	1.0025	1.0003	0.367
Pb 220.353	0.9995	1.0027	1.0003	0.9905	0.9906	0.9903	1.0003	0.9963	0.558
Sb 217.581	1.0038	0.9997	1.0023	0.9947	0.9927	0.9993	0.9927	0.9979	0.455
Se 196.090	1.0004	0.9989	0.9926	0.9840	0.9803	0.9861	0.9840	0.9895	0.797
Sn 189.989	0.9959	0.9957	0.9952	0.9947	0.9924	0.9937	0.9924	0.9943	0.148
Sr 407.771	0.9930	1.0015	0.9957	0.9984	0.9976	0.9983	0.9984	0.9976	0.264
Te 214.281	1.0010	1.0057	1.0046	1.0042	1.0082	1.0031	1.0042	1.0044	0.221
Ti 336.121	0.9952	0.9992	0.9962	0.9957	0.9954	0.9954	0.9957	0.9961	0.140
V 309.311	0.9949	1.0053	0.9965	0.9929	0.9903	0.9909	0.9965	0.9953	0.508
Zn 206.200	0.9997	1.0058	1.0017	0.9994	0.9971	0.9951	0.9971	0.9994	0.355

3. 结论

实验数据表明, iCAP PRO Series ICP-OES 可测定纯度 >99.99% 的高纯铜样品。采用简单易操作的基体匹配法测试高纯铜样品中二十多种杂质元素可在 1 分钟内测试完成并获得极低的检出限和 90%-110% 的回收率。iCAP PRO Series ICP-OES 使用了高性能中阶梯光栅和棱镜二维分光系统结构, 优异的光学系统结构可以有效地避免铜基体光谱背景对杂质元素的谱线干扰, 远紫外区谱线如磷 178.284nm 可以获得 ppb 级的检出限, 从而避开铜基体元素的光谱干扰获得准确的测试结果。全波段同时读取结合 2Mhz 高速读取天然防溢出 400 万像素 CID 检测器, 提供了整机最佳的稳定性和分析速度优势, 实现灵敏度与线性范围的互补。全可拆卸式 EMT 灶管设计, 确保具有最低的耗材运行成本, 垂直炬管双向观测的设计适合高含量元素和低含量元素的同时检测, 成为铜及铜合金以及有色金属行业中多种主量、杂质元素测量需求的最佳选择方案。



热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific